

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-151833

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl.

C08F290/06
C08F 2/44
C08F 2/48
C08K 3/04
C08K 7/04
C08L 63/10
H01B 1/00
H01B 1/24
H01M 8/02

(21)Application number : 2000-274868

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK
SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.2000

(72)Inventor : IINO TADASHI
IMAIZUMI MITSUHIRO
FUJIHIRA RYUTARO
ENDO MAKOTO
MATSUI FUMIO
HATANO YOSHITAKA

(30)Priority

Priority number : 11258854 Priority date : 13.09.1999 Priority country : JP

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN ELECTROCONDUCTIVITY AND CURED PRODUCT THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable resin composition excellent in heat dissipation properties, heat resistance and corrosion resistance in addition to having high electroconductivity and especially suitable for a high electroconductive material such as a separator for a fuel cell and a cured product thereof.

SOLUTION: This curable resin composition excellent in electroconductivity and the cured material thereof comprise (A) a vinyl ester resin, (B) at least one kind of monomer selected from an allylic ester monomer, an acrylic ester monomer and a methacrylic ester monomer, (C) a radical polymerization initiator and (D) at least 40 mass % of a carbon-based filler.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

M874-KR

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-151833
(P2001-151833A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	チャート(参考)
C 0 8 F 290/08		C 0 8 F 290/08	
2/44		2/44	A
2/46		2/46	
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	
7/04		7/04	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-274869(P2000-274868)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目18番9号
(22) 出願日	平成12年9月11日(2000.9.11)	(71) 出願人	000187068 昭和電工株式会社 東京都千代田区神田錦町5丁目20番地
(31) 優先権主張番号	特願平11-258654	(72) 発明者	飯野 匡 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和 電工株式会社総合研究所川崎研究室内
(32) 優先日	平成11年9月13日(1999.9.13)	(74) 代理人	100084237 弁護士 矢口 平
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性に優れた硬化性樹脂組成物及びその硬化体

(57) 【要約】

【課題】 高導電性に加えて放熱性・耐熱性と耐蝕性に優れ、特に、燃料電池用のセパレーター等の高導電材料に好適な硬化性樹脂組成物及びその硬化体を提供する。

【解決手段】 (A) ビニルエステル樹脂、(B) アリルエステルモノマー、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれた少なくとも1種のモノマー、(C) ラジカル重合開始剤並びに (D) 少なくとも4.0質量%の炭素系充填剤からなる導

電性に優れた硬化性樹脂組成物及びその硬化体である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ビニルエステル樹脂、(B) アリルエステルモノマー、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーからなる群から選ばれた少なくとも 1 種のモノマー、(C) ラジカル重合開始剤並びに (D) 少なくとも 4.0 質量%の炭素系充填材からなる導電性に優れた硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) 成分 3~5.0 質量%、(B) 成分 0.5~4.0 質量%、(C) 成分 0.05~1.0 質量%並びに (D) 成分 4.0~9.5 質量% からなる請求項 1 記載の導電性に優れた硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 (A) ビニルエステル樹脂が、ノボラック系ビニルエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の導電性に優れた硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】 (B) 成分が、フタル酸ジアリルであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の導電性に優れた硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】 (C) ラジカル重合開始剤が、有機過酸化合物もしくは光重合開始剤であり、かつ (D) 炭素系充填材が主に黒鉛であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の導電性に優れた硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】 (D) 炭素系充填材が、主に、アスペクト比が 5 以下であり、かつ、平均粒径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ である黒鉛であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の導電性に優れた硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】 (D) 炭素系充填材が、主に、アスペクト比が 5 以下であり、かつ、平均粒径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ である黒鉛並びに、(D) 炭素系充填材中の多くとも 4.0 質量%が、繊維径が $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ であり繊維長が $1 \mu\text{m} \sim 5 \text{mm}$ の気相法炭素繊維、及び/または、繊維径が $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ であり繊維長が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ のカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 1~請求項 6 に記載の導電性に優れた硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1~7 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる導電性硬化体。

【請求項 9】 体積固有抵抗が $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 8 記載の導電性硬化体。

【請求項 10】 熱伝導率が $1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上であることを特徴とする請求項 8 記載の導電性硬化体。

【請求項 11】 請求項 9 または請求項 10 に記載の導電性硬化体から得られる、体積固有抵抗が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、かつ、通気率が $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{e} \cdot \text{e}$ 以下であることを特徴とする燃料電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、硬化性樹脂組成物に関するものであり、さらに詳しくは、導電性に加えて

放熱性・耐熱性と耐蝕性に優れた硬化性樹脂組成物及びその硬化体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 エレクトロニクス産業を始め、近年の技術革新は目覚ましいものがあり、これを支えている材料技術も急速な進歩を遂げている。同様に、高分子材料の開発についても、新規あるいは高性能の高分子材料が新たに多数開発され、その応用が期待されている。

【0003】 エレクトロニクス分野において、高分子材料に求められる主要な特性は、製品や用途によって様々であるが、成形性、耐熱性、耐久性、電気特性（高絶縁性、高導電性等）、耐蝕性、放熱性等であり、これらの要求を一応満たす樹脂として、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等に代表される熱硬化性樹脂や、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、液晶ポリマー等に代表される各種エンジニアリングプラスチック等が用いられている。

【0004】 ところで、上記に列挙した様な各種性能を総合的に具備した材料に対する要請もむろん強いものがあるが、技術的に極めて困難な側面もあり、また、価額面でも不利となることが多い。そのような技術課題の一つに高導電性があり、かつ、放熱性・耐熱性と耐蝕性とを兼ね備えた高分子材料の開発が挙げられ、本発明の目的とする材料開発もこの点にある。

【0005】 炭素系充填材と熱硬化性樹脂とからなる高導電性素材は、過去に多くの検討が成されている。たとえば、特公昭 50-11355 号公報及び特開昭 59-213610 号公報には、黒鉛とフェノール樹脂との組み合わせが開示されているが、フェノール樹脂を用いた場合、製造時の硬化時間が長く生産性に問題があるばかりでなく、硬化時に低分子物がガスとなって遊離し、成形品中に泡が発生する場合があるなど、特性的にもエレクトロニクス分野では問題がある。

【0006】 一方、不飽和ポリエステル樹脂をベース樹脂として用いた場合、耐アルカリ性に劣るという本質的な問題を有しているばかりでなく、耐ブレッシャー・クッカー試験（121℃、2 気圧での飽和水蒸気での耐久試験）でも欠点を有している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、導電性に優れ、耐熱性・放熱性及び耐腐食性にも優れた硬化性樹脂組成物及びその硬化体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる状況に鑑み、ビニルエステル樹脂と炭素系充填材を主原料として、その硬化体が優れた電気導電性を有し、かつ、耐熱性と耐腐食性及び放熱性を示す硬化性樹脂組成物の開発に鋭意取り組み、本発明の目的に合致した硬化性樹脂組成物を完成するに至った。

【0009】 すなわち、本発明は、(A) ビニルエステ

ル樹脂、(B) アリルエステルモノマー、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーからなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマー、(C) ラジカル重合開始剤並びに(D) 少なくとも40質量%の炭素系充填材からなる導電性に優れた硬化性樹脂組成物及びその硬化体を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明における(A) ビニルエステル樹脂としては、ビスフェノールAのグリシジルエーテルとアクリル酸またはメタクリル酸とを反応させて得られるものが挙げられる。本発明に好適に用いられるビニルエステル樹脂の具体例としては、ノボラック型ビニルエステル樹脂が挙げられる。該樹脂は、ノボラック型のグリシジルエーテルを原料として製造される。

【0011】本発明における(B) 成分のアリルエステルモノマーとしては、フタル酸ジアリル、シクロヘキサジカルボン酸ジアリル等が例示される。これらの中でもフタル酸ジアリルが好ましい。

【0012】また、(メタ) アクリル酸エステルモノマーの具体例としては、フェニルシエチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジシクロペンチルオキシエチル(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ベンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、グリセリンジ(メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ) アクリレート等を挙げることができる。さらに、難燃性を付与する目的で、これらのハロゲン置換化合物を利用することもできる。

【0013】本発明における(C) ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化化合物、光重合開始剤等が挙げられる。本発明においては有機過酸化化合物がより好ましい。有機過酸化化合物としては、ジアルキルパーオキサイド、アシルパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、パーオキシエステル等の公知のものを用いることができる。具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、2, 5-ジメチル-2, 5ジ(2-エチルヘキサノイル) パーオキシヘキサネート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジ-クミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5ジブチルパーオキシヘキサネート等が挙げられる。

【0014】また、光重合開始剤としては、例えば2, 2-ジメトキシ-1, 2ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、ベンゾフェノン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフオリノプロパン-1, 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフオリノフェ

ニル)-プロパン-1, 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニル-フォスフィンオキサイド等が挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は1種でもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、その配合割合は0.05~10質量%が好ましく、とりわけ0.1~5質量%が好適である。

【0015】本発明における(D) 炭素系充填材としては、カーボンブラック(ケッチェン、アセチレン、ファーネス、オイルファーネス等)、人造黒鉛、天然黒鉛(キッシュグラファイト、分解黒鉛等)、カーボンファイバー、カーボン短繊維、グラッシーカーボン等及びこれらの2種類またはそれ以上の複合物を用いることができる。これらの中でも黒鉛を用いることが好ましい。黒鉛としては、焼成温度が2500℃以上、好ましくは2700℃以上、更に好ましくは2900℃以上で製造されたもので、平均粒径が3~200μmのものが好ましく、さらにはアスペクト比が5以下、かつ、平均粒径が5~100μmである性状を有するものが好ましい。アスペクト比としては、さらに3.5以下が好ましく、とりわけ2.0以下が好適である。また、平均粒径としては、5~80μmのものがさらに好ましい。さらに加えるならば、主成分として黒鉛を用い、炭素系充填材全体の多くとも40質量%を、好ましくは多くとも20質量%のカーボンブラックやカーボン短繊維(ミルドカーボンファイバー、気相法炭素繊維やカーボンナノチューブ等)との複合系が好ましい例も用途によっては考えられる。これらの中でもカーボン短繊維を用いることが好ましい。カーボン短繊維としては、繊維径が0.05~10μmであり繊維長が1μm~5mmの気相法炭素繊維、及び/または、繊維径が0.005~5μmであり繊維長が1~100μmのカーボンナノチューブを用いることが、電気特性や力学的特性が向上するため、さらに好ましい。また、人造黒鉛を主成分に天然黒鉛をブレンドして使用して用いてもよい。

【0016】なお、アスペクト比とは、粒子の長さ(長径)と短径との比であり、これが大きいほど扁平状である。アスペクト比の最小値は1であり、これは球あるいは球状多面体である。本発明におけるアスペクト比の測定には走査型電子顕微鏡法を用いた。具体的には、走査型電子顕微鏡により、粉体の外観撮影を行い、各粒子の長さ及び短径を、粒子数300程度計測し求めた。

【0017】一般的に、黒鉛のアスペクト比は、通常の天然黒鉛の場合は、50前後であり、人造黒鉛の粉砕品で6~12程度である。この様にアスペクト比が大きく扁平な粒子では、用途、成形品形状、求める導電性のレベルによっては、ビニルエステル樹脂への充填性や流動性に代表される成形性が不十分であったり、成形品の密度が上がりなかったり、通気率が大きくなったり等十分満足できるものにならないケースもでてくる場合があ

る。

【0018】本発明の硬化性樹脂組成物を得るには、上記各成分をローラー、ニーダー、パンバリーミキサー、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー等の樹脂分野で一般的に用いられている混合機を使用し、なるべく均一に混合させるのが好ましい。また、硬化時には、ラジカル重合開始剤を除く全ての成分を均一に混合してから、最後にラジカル重合開始剤を加えて混合するのがよく、場合によっては、ラジカル重合開始剤と炭素系充填材を除く全ての成分を均一に混合してから、ラジカル重合開始剤を加えて均一に混合し、最後に、炭素系充填材を加えて混合するのがよい場合もある。

【0019】得られた熱硬化性樹脂組成物は、粉末、顆粒、ペレット、タブレット、シート等の形状にして、最終的な成形工程に供することができる。

【0020】本発明の硬化性樹脂組成物の成形方法としては、インジェクション成形、トランスファー成形、プレス成形（含圧縮成形）など一般的に知られている成形方法を用いて所望の形状に成形するとともに、加熱または高エネルギー線を照射して重合開始剤が生成するラジカルにより、硬化させることができる。加熱硬化の条件としては、用いたラジカル重合開始剤の種類に応じて最適温度を選定・探索することが重要である。一例としては、成形品厚みが4mmの場合、ジクミルパーオキサイドを使用するとき、150℃で3分間キュアして脱型し、170℃で1時間アフターキュアすることで完全な硬化を実施し得る。

【0021】また、例えば175℃で、3分間型内に止めることでアフターキュアを省略しても差し支えない程度に硬化を完結させるといった硬化工程を採用することもできる。

【0022】本発明の導電性硬化体としては、以下に述べる特性を有するものが好ましい。すなわち、体積固有抵抗は $1.0 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{-10} \sim 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、特に燃料電池用セパレーター用途には $5 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好適に用いられる。熱伝導率は $1.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上が好ましく、より好ましくは $4.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上であり、とりわけ $7.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上が好適である。また、燃料電池用セパレーターとして重要な特性値である通気率は $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-10} \sim 6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 以下であり、とりわけ $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 以下が好適である。

【0023】さらに、本発明の硬化性樹脂組成物には、硬度、耐久性、耐候性、耐氷性等を改良する目的で前述の添加剤以外に、紫外線安定剤、酸化防止剤、消泡剤、レベリング剤、離型剤、撥水剤等の添加剤を加えてもよい。

【0024】また、本発明の硬化性樹脂組成物は、有機溶剤を含有せずに良好な加工性、作業性を有している。

この点は、近年、作業への安全性及び地球環境の保全が重要視される傾向にある中で非常に価値がある。無論、本発明の硬化性樹脂組成物の成形加工性を一層高めるために、溶剤の添加による流動性の一段の向上を図ることも可能である。

【0025】また、本発明の硬化性樹脂組成物は、加工工程に供するまで常温で長期にわたって安定して保存できることも、従来型の縮合反応タイプのエポキシ樹脂やフェノール樹脂等の熱硬化樹脂組成物には見られない特徴の一つである。

【0026】本発明の硬化性樹脂組成物は、材料的にも容易にかつ大量に入手しうるもので構成されており、極めて実用性が高く、また、その硬化体は導電性・耐熱性・耐腐食性・成形精度等の特性を併せ持っているため、エレクトロニクス分野、電気製品、機械部品、車両等の各種部品等の各用途に有用であり、特に、燃料電池セパレーター用素材としては、好適な一例である。

【0027】

【実施例】以下に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は実施例になら限定されるものではない。なお、測定方法を以下に示す。

【0028】通気率は温度23℃、ヘリウムガス1気圧で測定した値である（5サンプルの平均値）。

【0029】体積固有抵抗はJIS K7194に準拠し、4深針法体積固有抵抗測定法により測定した。曲げ強度及び曲げ弾性率はJIS K6911に準拠し、試験片（ $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ ）をスパン間隔64mm、曲げ速度2.5mm/minの条件で3点式曲げ強度測定法により測定した。成形収縮率はJIS K6911（硬化収縮率）に準じて測定した。比重はJIS K7112のA法（水中置換法）に準じて測定した。

【0030】熱伝導率は京都電子社製QTM-500を用いて測定し、次の4段階で評価した。

優	…	7W/mK以上
良	…	4~7W/mK未満
可	…	1~4W/mK未満
不可	…	1W/mK未満

【0031】また、用いた材料を次に示す。

（A）成分として、

A-1：ノボラック型ビニルエステル樹脂（昭和高分子株式会社製リポキシSP-5070）

A-2：ノボラック型ビニルエステル樹脂（昭和高分子株式会社製リポキシSP-4010）

比較例用として、

A-3：フェノール樹脂（昭和高分子株式会社製BL-274 25℃における粘度は32000CPs）を用いた。

【0032】（B）成分として、

B-1：トリメチロールプロパントリスオキシエチレンメタクリレート

B-2: ベンジルメタクリレート

B-3: ジアリルテレフタレート

比較例用として、

B-4: スチレンモノマーを用いた。

【0033】(C) 成分として、

C-1: 日本油脂株式会社製パークミルド(ジクミルパーオキサイド)

C-2: 日本油脂株式会社製パーチルZ(パーチルパーオキシベンゾエート)

比較例用として、

C-3: 水酸化ナトリウムの25%水溶液を用いた。

【0034】(D) 成分として、

D-1: 昭和電工株式会社製人造黒鉛を粉碎機アトマイザー(不二パウダル株式会社製)で粉碎し、さらに、マルメライザー(同社製)で磨砕した後、分級した下記黒鉛粉末を用いた。

平均アスペクト比: 2.8

平均粒径: 80 μ m

固定炭素: 99.8%

D-2: 昭和電工株式会社製人造黒鉛粉末を粗原料にD-1の同様に粉碎機及び磨砕機を用いて粉碎した後、分級した下記黒鉛粉末を用いた。

【0035】平均アスペクト比: 3.7

平均粒径: 10 μ m

固定炭素: 99.8%

D-3: 昭和電工株式会社製人造黒鉛粉末

平均アスペクト比: 3.8

平均粒径: 50 μ m

固定炭素: 99.9%

D-4: 昭和電工株式会社製気相法炭素繊維

繊維径: 0.1~0.5 μ m、繊維長: 1~100 μ m

【0036】実施例1

以下に示す各成分を、ニーダーを用いて40℃で45分間混練しながら配合して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は、23℃で3ヶ月間保存した後もその性状に変化が見られず保存安定性に優れていた。

A-2樹脂 7.7質量部(12.8質量%)

B-1モノマー 2.3質量部(3.8質量%)

C-2開始剤 1.5質量部(0.3質量%)

D-1黒鉛 50.0質量部(83.1質量%)

なお、樹脂組成物の総量に対し、重合禁止剤としてハイドロキノンを用いて、0.5質量部添加した。以下の説明ではこの記載を省略する。得られた樹脂組成物を圧縮成形機中で150℃で5分間加圧加熱して硬化させ厚さ3mmの樹脂板を成形した。このときの硬化収縮率は0.165%であった。また、樹脂板から試験片を作製し測定した各種物性値を以下に示す。

比重: 2.02(—)

体積固有抵抗: 4m Ω cm

曲げ強度: 28MPa

曲げ弾性率: 11500MPa

熱伝導率: 低

さらに、図1に示す、最大厚み2.0mm、最小厚み1.0mm、溝深さ1.0mmの薄板を試作した。硬化条件は150℃で5分間であり、アフターキュアは行わなかった。ここで得られた薄板は以下の様な特性を有しており、燃料電池用セパレーターに要求される特性を充分満足していた。

比重: 2.00(—)

体積固有抵抗: 5m Ω cm

通気率: 1 \times 10⁻⁸cm²/sec

【0037】実施例2

以下に示す各成分を実施例1と同様にして混合して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は23℃で3ヶ月間保存した後もその性状に変化が見られず保存安定性に優れていた。

A-2樹脂 7.7質量部(12.8質量%)

B-1モノマー 2.3質量部(3.8質量%)

C-2開始剤 1.5質量部(0.3質量%)

D-2黒鉛 50.0質量部(83.1質量%)

次に、得られた樹脂組成物を実施例1と同様にして硬化させ樹脂板を成形した。このときの硬化収縮率は0.160%であった。また、樹脂板から試験片を作製し測定した各種物性値を以下に示す。

比重: 2.01(—)

体積固有抵抗: 6m Ω cm

曲げ強度: 34MPa

曲げ弾性率: 12000MPa

熱伝導率: 低

さらに、実施例1と同様の薄板を試作し、その特性を測定した結果を以下に示す。燃料電池用セパレーターに要求される特性を充分満足していた。

比重: 2.00(—)

体積固有抵抗: 7m Ω cm

通気率: 2 \times 10⁻⁸cm²/sec

【0038】実施例3

攪拌翼が自転、公転する機構の万能混合攪拌機を用いて、以下に示す各成分を40℃で常に粉体の状態を保つように留意して、高速攪拌(300rpm)しながら45分間混合して顆粒状のコンパウンド樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は23℃で3ヶ月間保存した後もその性状に変化が見られず保存安定性は充分であった。

A-2樹脂 7.7質量部(12.8質量%)

B-1モノマー 2.3質量部(3.8質量%)

C-2開始剤 1.5質量部(0.3質量%)

D-1黒鉛 50.0質量部(83.1質量%)

次に、実施例1と同様にして硬化させ樹脂板を成形した。このときの硬化収縮率は0.166%であった。また、樹脂板から試験片を作製し測定した各種物性値を以

下に示す。

比重：2.00 (—)

体積固有抵抗：5mΩ・cm

曲げ強度：26MPa

曲げ弾性率：10000MPa

熱伝導率：優

さらに、実施例1と同様にして薄板を試作した。得られた薄板は以下の様な特性を有しており、燃料電池用セパレーターに要求される特性を充分満足していた。

比重：2.00 (—)

体積固有抵抗：5mΩ・cm

通気率：3×10⁻⁸cm²/sec

【0039】実施例4

以下に示す各成分を実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は23℃で3ヶ月間保存した後もその性状に変化が見られず保存安定性に優れていた。

A-2樹脂 7.7質量部 (9.6質量%)

B-1モノマー 2.3質量部 (2.9質量%)

C-2開始剤 1.5質量部 (0.2質量%)

D-1黒鉛 70.0質量部 (87.3質量%)

次に、実施例1と同様にして硬化させ樹脂板を成形した。このときの硬化収縮率は0.100%であった。また、樹脂板から試験片を作製し測定した各種物性値を以下に示す。

比重：2.06 (—)

体積固有抵抗：2mΩ・cm

曲げ強度：30MPa

曲げ弾性率：12000MPa

熱伝導率：優

さらに、実施例1と同様にして薄板を試作した。得られた薄板は以下の様な特性を有しており燃料電池用セパレーターに要求される特性を充分満足していた。

比重：2.04 (—)

体積固有抵抗：3mΩ・cm

通気率：1×10⁻⁸cm²/sec

【0040】実施例5

以下に示す各成分を実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は23℃で3ヶ月間保存した後もその性状に変化が見られず保存安定性に優れていた。

A-2樹脂 7.7質量部 (19.2質量%)

B-1モノマー 2.3質量部 (5.7質量%)

C-2開始剤 1.5質量部 (0.4質量%)

D-1黒鉛 30.0質量部 (74.7質量%)

次に、実施例1と同様にして硬化させ樹脂板を成形した。このときの硬化収縮率は0.412%であった。また、樹脂板から試験片を作製し測定した各種物性値を以下に示す。

比重：1.94 (—)

体積固有抵抗：1.0mΩ・cm

曲げ強度：28MPa

曲げ弾性率：9000MPa

熱伝導率：優

さらに、硬化条件を140℃で2分間とした以外は実施例1と同様にして薄板を試作した。得られた薄板は以下の様な特性を有しており、燃料電池用セパレーターに要求される特性を充分満足していた。

比重：1.92 (—)

体積固有抵抗：1.2mΩ・cm

通気率：1×10⁻⁸cm²/sec

【0041】実施例6

以下に示す各成分を実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は、23℃で3ヶ月間保存した後もその性状に変化が見られず保存安定性に優れていた。

A-1樹脂 7.7質量部 (12.8質量%)

B-2モノマー 2.3質量部 (3.8質量%)

C-1開始剤 1.5質量部 (0.3質量%)

D-1黒鉛 50.0質量部 (83.1質量%)

次に、硬化条件を170℃で3分間とした以外は実施例1と同様にして硬化させ樹脂板を成形した。このときの硬化収縮率は0.170%であった。また、樹脂板から試験片を作製し測定した各種物性値を以下に示す。

比重：2.03 (—)

体積固有抵抗：4mΩ・cm

曲げ強度：31MPa

曲げ弾性率：13000MPa

熱伝導率：優

さらに、硬化条件を170℃で4分間とした以外は実施例1と同様にして薄板を試作した。得られた薄板は以下の様な特性を有しており、燃料電池用セパレーターに要求される特性を充分満足していた。

比重：2.01 (—)

体積固有抵抗：5mΩ・cm

通気率：2×10⁻⁸cm²/sec

【0042】実施例7

以下に示す各成分を実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は、23℃で3ヶ月間保存した後もその性状に変化が見られず、保存安定性に優れていた。

A-1樹脂 7.7質量部 (12.8質量%)

B-3モノマー 2.3質量部 (3.8質量%)

C-1開始剤 1.5質量部 (0.3質量%)

D-1黒鉛 50.0質量部 (83.1質量%)

次に、硬化条件を160℃で5分間とした以外は実施例1と同様にして硬化させ樹脂板を成形した。このときの硬化収縮率は0.171%であった。また、樹脂板から試験片を作製し測定した各種物性値を以下に示す。

比重：2.04 (—)

体積固有抵抗: $3\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$

曲げ強度: 29MPa

曲げ弾性率: 13000MPa

熱伝導率: 優

さらに、硬化条件を 120°C で5分間とした以外は実施例1と同様にして薄板を試作した。得られた薄板は以下の様な特性を有しており、燃料電池用セパレーターに要求される特性を充分満足していた。

比重: $2.02(-)$

体積固有抵抗: $5\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$

通気率: $9 \times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{sec}$

【0043】実施例8

以下に示す各成分を実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は、 23°C で3ヶ月間保存した後もその性状に変化が見られず、保存安定性に優れていた。

A-2樹脂 7.7質量部 (12.8質量%)

B-1モノマー 2.3質量部 (3.8質量%)

C-2開始剤 1.5質量部 (0.3質量%)

D-1黒鉛 15.0質量部 (24.9質量%)

D-2黒鉛 20.0質量部 (33.3質量%)

D-3黒鉛 15.0質量部 (24.9質量%)

次に、実施例1と同様にして硬化させ樹脂板を成形した。このときの硬化収縮率は0.164%であった。また、樹脂板から試験片を作製し測定した各種物性値を以下に示す。

比重: $2.03(-)$

体積固有抵抗: $4\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$

曲げ強度: 31MPa

曲げ弾性率: 13000MPa

熱伝導率: 優

さらに、硬化条件を 160°C で3分間とした以外は実施例1と同様にして薄板を試作した。得られた薄板は以下の様な特性を有しており、燃料電池用セパレーターに要求される特性を充分満足していた。

比重: $2.01(-)$

体積固有抵抗: $5\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$

通気率: $2 \times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{sec}$

【0044】実施例9

以下に示す各成分を実施例1と同様にして混合して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は 23°C で3ヶ月間保存した後もその性状に変化が見られず保存安定性に優れていた。

A-2樹脂 7.7質量部 (12.8質量%)

B-1モノマー 2.3質量部 (3.8質量%)

C-2開始剤 1.5質量部 (0.3質量%)

D-1黒鉛 45.0質量部 (74.7質量%)

D-4カーボン短繊維 5.0質量部 (8.31質量%)

次に、得られた樹脂組成物を実施例1と同様にして硬化させ樹脂板を成形した。このときの硬化収縮率は0.10%であった。また、樹脂板から試験片を作製し、測定した各種物性値を以下に示す。

比重: $2.02(-)$

体積固有抵抗: $3\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$

曲げ強度: 40MPa

曲げ弾性率: 16000MPa

熱伝導率: 優

さらに、実施例1と同様の薄板を試作し、その特性を測定した結果を以下に示す。燃料電池用セパレーターに要求される特性を充分満足していた。

比重: $2.00(-)$

体積固有抵抗: $5\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$

通気率: $2 \times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{sec}$

【0045】比較例1

以下に示す各成分を実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は、臭気が強く、また、モノマーの気散が強く、保存性に問題があり、実用性に乏しいものであった。具体的には 5°C で2日間保存した後には、質量の減少が見られ使用できない状況であった。

A-2樹脂 7.7質量部 (12.8質量%)

B-4モノマー 2.3質量部 (3.8質量%)

C-2開始剤 1.5質量部 (0.3質量%)

D-2黒鉛 50.0質量部 (83.1質量%)

次に、実施例1と同様にして硬化させ樹脂板を成形した。硬化性組成物を作る際、また、圧縮成形の際、臭気が非常に強く、作業環境に問題があった。

【0046】比較例2

以下に示す各成分を実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。えられた樹脂組成物は、 23°C で3ヶ月間保存した後もその性状に変化が見られず、保存安定性に優れていた。

A-2樹脂 7.7質量部 (47.7質量%)

B-1モノマー 2.3質量部 (14.2質量%)

C-2開始剤 1.5質量部 (0.9質量%)

D-2黒鉛 6.0質量部 (37.1質量%)

次に、実施例1と同様にして硬化させ樹脂板を成形した。このときの硬化収縮率は1.14%であった。また、樹脂板から試験片を作製し測定した各種物性値を以下に示す。

比重: $1.47(-)$

体積固有抵抗: $17\Omega\cdot\text{cm}$

曲げ強度: 26MPa

曲げ弾性率: 5200MPa

通気率: $2 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$

熱伝導率: 不可

体積固有抵抗値が大きく、一方、熱伝導率は小さいた

め、本発明の用途材料としては適さない。

【0047】比較例3

以下に示す各成分を常温で混練しながら配合して樹脂組成物を得た。得られた樹脂は、5℃で1ヶ月間保存でもブロッキングしてしまい、保存安定性に著しく欠けるものであった。

A-3樹脂 77質量部(12.8質量%)
B-1モノマー 23質量部(3.8質量%)
C-3 0.4質量部(0.1質量%)
D-2亜鉛 500質量部(83.3質量%)

次に、硬化条件を160℃で60分間とした以外は実施例1と同様にして硬化させ樹脂板を成形した。このときの硬化収縮率は0.313%であった。また、樹脂板から試験片を作製し測定した各種物性値を以下に示す。

比重: 1.95 (—)

体積固有抵抗: 20mΩ・cm

曲げ強度: 22MPa

曲げ弾性率: 9500MPa

熱伝導性: 低

さらに、硬化条件を160℃で60分間とした以外は実

施例1と同様にして薄板を試作した。得られた薄板は以下の様な特性を有していた。

比重: 1.90 (—)

体積固有抵抗: 34mΩ・cm

通気率: $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ でばらつきが大きい。

得られた薄板は、通気率が悪く、さらに成形安定性に欠け、また、硬化組成物の保存性が悪く、硬化時間も非常に長くなるので、本発明の用途分野には適さない。

【0048】

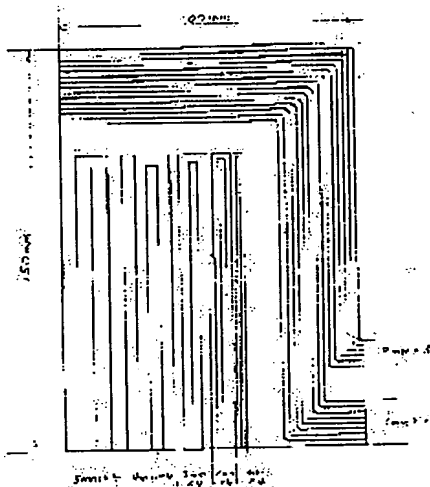
【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物は、その硬化体が導電性に優れ、耐熱性・放熱性及び耐腐食性にも優れるので、従来実現が困難であった領域の材料、例えば、エレクトロニクス分野、電気製品、機械部品、車両部品などの各種用途・部品に広く適用可能であり、特に、固体燃料電池用のセパレーター用素材として非常に有用である。

【図面の簡単な説明】

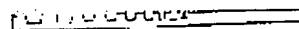
【図1】実施例で試作した薄板の平面図である。

【図2】薄板の正面図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

C08L 63/10

H01B 1/00

識別記号

F1

C08L 63/10

H01B 1/00

テーマコード(参考)

L
H

1/24
H O 1 M 8/02

(72) 発明者 今泉 光博
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和
電工株式会社総合研究所川崎研究室内
(72) 発明者 藤平 隆太郎
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和
電工株式会社総合研究所川崎研究室内

1/24
H O 1 M 8/02

Z
B
(72) 発明者 遠藤 誠
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 株式
会社エムス昭和電工技術開発センター内
(72) 発明者 松井 二三雄
東京都千代田区神田錦町3-20 昭和高分
子株式会社内
(72) 発明者 波田野 善孝
東京都千代田区神田錦町3-20 昭和高分
子株式会社内